

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-097240**

(43)Date of publication of application : **02.04.2002**

(51)Int.Cl.

**C08G 2/28**

**C08G 2/18**

(21)Application number : **2000-286311**

(71)Applicant : **ASAHI KASEI CORP**

(22)Date of filing : **21.09.2000**

(72)Inventor : **TANIGAWA YUKIO  
MASAMOTO JUNZO**

## (54) PRODUCTION METHOD OF POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer with few unstable parts which deactivates a polymerization catalyst in a simple form, without needing complicated facilities.

SOLUTION: When a copolymer of a trioxane and a cyclic formal is polymerized by a cationic catalyst in the presence of the formal of a formula  $R1OCH_2$  OR, a polymerization reaction is progressed in a homogeneous system during meeting a specific relation of  $P \geq 94 - 1.43T + 5.67 \times 10^{-3}T^2$  between pressure P (atm) which puts on a reaction system and polymerization temperature ( $^{\circ}C$ ). Then reactants are blended uniformly, a cationic catalyst is deactivated, and an unreacting trioxane or the like is removed from uniform molten products by evaporation. The production method of a polyacetal whose unstable parts of terminated polymer are below 1 wt.% is provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is following (general formula 1)  $R_1OCH_2OR_2$  about copolymerization of a trioxane and an annular formal... (1) however,  $R_1$  and  $R_2$  are taken as a with a carbon number of eight or less alkyl group — It is the following formula (2) to the pressure  $P$  (atm) which in carrying out a polymerization using a cationic catalyst under existence of the formal shown makes polymerization temperature  $130$  degrees C –  $180$  degrees C, and is put on the system of reaction, and polymerization temperature  $T$  (degree C). Filling relation Advance a polymerization reaction by the homogeneous system and the conversion to a trioxane is maintained to  $30 - 90\%$  By mixing a reactant to homogeneity under existence of a base, carrying out deactivation of the cationic catalyst, and carrying out evaporation clearance of the unreacted trioxane etc. after an appropriate time than melt uniform subsequently The manufacture approach of the polyacetal polymer characterized by obtaining the polymer whose instability section of a polymer end is less than  $[1wt\%]$ .

$P > 94 - 1.43T + 5.67 \times 10^{-3}T^2$  ... (2) [Claim 2] The manufacture approach of the polyacetal polymer according to claim 1 characterized by the instability section of a polymer end being less than  $[0.5wt\%]$ .

[Claim 3] The manufacture approach of claim 1 characterized by performing evaporation clearance of a trioxane etc. using a biaxial extruder, or a polyacetal polymer given in dyadic.

[Claim 4] The manufacture approach of the polyacetal polymer according to claim 1 or 2 characterized by performing evaporation clearance of a trioxane etc. using at least one tank mold evaporation machine.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to amelioration of the manufacturing method of polyacetal resin important as engineering plastics. In more detail, in copolymerization of a trioxane and an annular formal, by the uniform system of reaction, stable polyacetal resin is obtained, it is improved, and this invention relates to a slack manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Until now, the attempt which is going to obtain a stable copolymer is made by copolymerization of a trioxane, cyclic ether, and an annular formal. As the example, the method which a solid-state-like polyoxymethylene copolymer arises and subsequently grinds the polymer by the polymerization of a trioxane was adopted by the old method. For example, in JP, 2-35772, B which consists of these people, the polyoxymethylene copolymer was pulverized and, subsequently the approach of deactivating a catalyst in the water solution of a base is proposed. Similarly, in JP, 6-89090, B which consists of these people, it has proposed performing altogether in succession pulverizing of the continuous polymerization and the polymer following it, contact to the base which continues succeeding it, and desiccation of a polymer, and performing each of them in an inert gas ambient atmosphere. Especially the latter approach that consists of these people attracted attention as most desirable method, although the stable polyoxymethylene copolymer is obtained. However, points complicated in equipment, such as pulverizing of a solid-state-like polymer, became a problem.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the conventional approach, the oxymethylene copolymer of the shape of a once acquired solid-state was ground, subsequently the base was contacted, and deactivation of a polymerization catalyst was in drawing. Therefore, a complicated facility of a crusher etc. is needed. Furthermore, the process which dries the polymer pulverized and obtained was also required. Then, lost the crusher, the dryer, etc., the polymerization catalyst was made to deactivate with a simpler gestalt, and to obtain a polymer with little instability section was desired.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly this invention persons stability which was simple and was excellent, and came to attain the process of a methylene copolymer. [ of the following ] [ have and ] Namely, this invention;

\*\* It is following (general formula 1)  $R_1OCH_2OR_2$  about copolymerization of a trioxane and an annular formal....

(1) (However,  $R_1$  and  $R_2$  are taken as a with a carbon number of eight or less alkyl group.) It is the following formula (2) to the pressure  $P$  (atm) which in carrying out a polymerization using a cationic catalyst under existence of the formal shown makes polymerization temperature  $130^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$ , and is put on the system of reaction, and polymerization temperature  $T$  (degree C). Filling relation Advance a polymerization reaction by the homogeneous system and the conversion to a trioxane is maintained to  $30 - 90\%$ . The instability section of a polymer end offers the manufacture approach of a polyacetal polymer of obtaining the polymer which is less than  $[1\text{wt}\%]$ , by mixing a reactant to homogeneity under existence of a base, carrying out deactivation of the cationic catalyst, and carrying out evaporation clearance of the unreacted trioxane etc. after an appropriate time than melt uniform subsequently.

$P \geq 94 - 1.43T + 5.67 \times 10^{-3}T^2$  ... (2) It has the description again also at the point that the instability section of a polymer end is less than  $[0.5\text{wt}\%]$ . Moreover, it has the description also at the point of performing evaporation clearance of a \*\* trioxane etc. using a biaxial extruder. Moreover, it has the description also at the point of performing evaporation clearance of a \*\* trioxane etc. using at least one tank mold evaporation machine.

[0005] Hereafter, this invention is explained to a detail. First, formula (2)  $P$  is a pressure put on a polymerization machine. That is, a polymerization is performed by the application-of-pressure system of homogeneity. The

pressure  $P$  in a polymerization machine here is a formula (2). If smaller than a value, a liquefied polymer cannot be obtained actually. That is, in the polymerization inside of a plane, it is required for the oxymethylene copolymer and the trioxane to form the homogeneous system. Although the method of installing a pressure regulating valve etc. in the polymerization machine outlet section etc. is mentioned as an approach of holding this pressure, it is not limited especially. Although it will not be restricted especially if it has the jacket and pressure regulating valve which can be heated as a polymerization machine for performing copolymerization of a trioxane and an annular formal, a tube reactor is used preferably.

[0006] Furthermore, in this invention, it will not become possible without mixing a base to homogeneity in the state of melting, contacting the homogeneous system of an oxymethylene copolymer and trioxane including the polymerization catalyst for a catalyst, and carrying out deactivation of the catalyst to it for the instability section of a polymer end to obtain the polymer not more than 1wt%. The trioxane to be used needs to be refined by altitude in this invention. The content of the impurity which guides an OH radical to polymer ends, such as water, a methanol, and a formic acid, is total, and is 3 ppm or less still more preferably 10 ppm or less preferably 30 ppm or less. This desirable trioxane purification approach is shown in WO 98/No. 13362 official report which consists of these people.

[0007] Moreover, the formal (however, R1 and R2 are taken as a with a carbon number of eight or less alkyl group here.) shown by  $\text{R1OCH2OR2}$  of the formula (I) used as a molecular weight modifier (end blockade agent) usually has a methylal and desirable butyral. Especially, a methylal is desirable. The addition of a molecular weight modifier is usually used to one mol of trioxanes in 0.1xten – three mols – 6xten – three mols.

[0008] In this invention, since copolymerization of a trioxane and an annular formal performs copolymerization with an elevated temperature and high voltage, a non-solvent can perform it. Moreover, since a polymer is liquefied and it is obtained, it is not necessary to pulverize like the conventional method acquired by the solid-state polymer. Although the polymerization temperature of this invention is usually used at 130–180 degrees C, 130–150 degrees C is desirable. Especially a desirable thing is 130–140 degrees C.

[0009] Moreover, as an annular formal as a comonomer of a copolymer, ethyleneoxide, 1, 3-dioxolane, a 1,4-butanediol formal, a diethylene-glycol formal, trio KISEBAN, etc. are mentioned. 1, 3-dioxolane, a 1,4-butanediol formal, etc. are desirable comonomers especially. Usually, these comonomers are used to one mol of trioxanes in 1xten – three to 4xten – one mol.

[0010] Moreover, proton acid, such as Lewis acid catalysts, such as 3 fluoride boron dibutyl ether, trifluoromethanesulfonic acid, and a heteropolyacid, can be used as a cationic catalyst. As a base for carrying out deactivation of the cationic catalyst, although not restricted especially, alkali metal compounds, such as phosphine compounds, such as tertiary amine, such as triethylamine, and triphenyl phosphine, quaternary ammonium salt, the 4th class phosphonium salt, and a sodium carbonate, and an alkaline-earth-metal compound are specifically used, and an inorganic base and an organic base get, for example. although especially the amount of the base used is not restricted — 2- of the amount of catalysts — they are ten to 100 times preferably 200 times. Moreover, the instability section of the end of a polymer may be removed by deactivation and coincidence by thermal decomposition.

[0011] Moreover, in this invention, from the melting condition of homogeneity, a trioxane is heated and is evaporated from the reaction mixture with which the catalyst was deactivation-ized. As a method to evaporate a biaxial extruder and a biaxial tank mold evaporator are used. A desirable biaxial extruder is used. A trioxane etc. is evaporated from the vent section of an extruder, or the vent section of a tank mold evaporation machine. In this case, a stabilizer etc. is suitably added by the polymer.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Although an example explains the main point of this invention below, this does not limit the range of this invention.

(Example 1) The trioxane melt which dissolved five-mol % for 1 and 3-dioxolane was continuously supplied to the tube reactor (content volume 500mL) by which the outside jacket was heated by 135 degrees C at 5kg/h. Contents are mixed by homogeneity by the static mixer in a tube reactor. 3 fluoride boron dibutyl ether (it is 2xten – five mols to trioxane) supply was carried out at this tube reactor. Moreover, the methylal was continuously supplied to the 2x10 –three-mol reactor to one mol of trioxanes. Since the pressure  $P$  of a reactor was computed with  $P \geq 4.3$  when following the formula of an equation (I), the pressure regulating valve was attached so that the pressure of a reactor might be set to 8atm(s), and it reacted, maintaining the internal pressure of a reactor. Subsequently, the reactant was continuously supplied to the tube reactor (content volume 1L) by which the bond, then the outside jacket were heated by the tube (the jacket heating of the outside is carried out to 135 degrees C.) with a diameter [ of 1cm ], and a die length of 10cm in the outlet of a reactor at 135 degrees C. In addition, contents are mixed by homogeneity by the static mixer in a tube reactor 50g/h of 10wt(s)% triethylamine water solutions cooled at 10 degrees C from the inlet port of this reactor was

supplied continuously. It tied to the tube (the jacket heating of the outside is carried out to 135 degrees C.) with a diameter [ of 1cm ], and a die length of 10cm at the outlet of a reactor.

[0013] From this outlet, this reaction mixture was supplied to 220 degrees C at the biaxial extruder by which heating accommodation was carried out. Evaporation clearance of an unreacted trioxane and triethylamine, and the water was carried out under reduced pressure from the extruder vent section. The extrusion object was made into the pellet by the strand type cutter. Stoving of the pellet was carried out in nitrogen. The polymer 3.5kg/h was obtained. This polymer was heated under the 230-degree C vacuum for 60 minutes. The polymer residue after heating was 99.8wt(s)% before heating. The 190-degree C melt indie KUSSU values of the obtained polymer were 30g / 10 minutes.

[0014] (Example 2) Made jacket temperature of the reactor of the 1st polymerization machine of an example 1 into 140 degrees C, set reaction pressure to 12atm(s), and similarly temperature of the jacket of the 2nd reactor was made into 140 degrees C, and also the same actuation as an example 1 was performed. The polymer 3.2kg/h was obtained. Moreover, the residue for 230 degrees C of a polymer, and bottom 60 minutes of a vacuum was 99.7wt(s)% Moreover, the melt index value was 35.

[0015] (Example 3) Made jacket temperature of the reactor of the 1st polymerization machine of an example 1 into 150 degrees C, set reaction pressure to 20atm(s), and similarly temperature of the jacket of the 2nd reactor was made into 150 degrees C, and also the same actuation as an example 1 was performed. The polymer 3.0kg/h was obtained. Moreover, the residue for 230 degrees C of a polymer, and bottom 60 minutes of a vacuum was 99.7wt(s)% Moreover, the melt index value was 40.

[0016] (Example 4) In the example 3, instead of the biaxial extruder with a vent, two connected tank mold evaporators were used, and also the same actuation as an example 1 was performed. Heating accommodation is carried out at 240 degrees C, and the flash plate of the melt obtained by the reactor was carried out to the 1st tank mold evaporator controlled by fixed tank level. Then, heating accommodation is carried out with a gear pump at 220 degrees C, and the flash plate of delivery and the melt was carried out to the 2nd tank mold evaporator controlled by fixed tank level by 50mmHg(s). In the 2nd evaporator, melt was extracted with the gear pump and it considered as the pellet by the strand type cutter so that it might circulate through melt and tank level might become fixed. The polymer 3.2kg/h was obtained. Moreover, the residue for 230 degrees C of a polymer, and bottom 60 minutes of a vacuum was 99.6wt(s)% Moreover, the melt index value was 38.

[0017]

[Effect of the Invention] This invention offers the manufacture approach of the high new polyacetal resin of thermal stability. This method is useful as a manufacturing method of polyacetal resin.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE RI ARIW**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-97240  
(P2002-97240A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 2/28		C 0 8 G 2/28	4 J 0 3 2
2/18		2/18	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-286311(P2000-286311)

(22) 出願日 平成12年9月21日 (2000.9.21)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 谷川 幸雄

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 正本 順三

福井県福井市日光2丁目22-28 ダイカン  
プラザ602

(74) 代理人 100095902

弁理士 伊藤 稯 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 煩雑な設備を必要とせず、簡便な形態で重合触媒を失活せしめ、不安定部の少ない重合体を得ること

【解決手段】 トリオキサンと環状ホルマールの共重合を式  $R_1OCH_2OR_2$  のホルマールの存在下でカチオン性触媒を用いて重合するに当たり、反応系にかかる圧力  $P$  (atm) と重合温度  $T$  (°C) に  $P \geq 94 - 1.43T + 5.67 \times 10^{-3}T^2$  の特定の関係を満たしながら、均一系で重合反応を進め、しかる後、塩基の存在下で反応物を均一に混合し、カチオン性触媒を失活させ、ついで均一なる熔融物より未反応トリオキサン等を蒸発除去して、ポリマー末端の不安定部が 1 wt % 以下のポリアセタール重合体の製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリオキサンと環状ホルマールの共重合を下記一般式(I)



(ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数8以下のアルキル基とする。)で示されるホルマールの存在下でカチオン性触媒を用いて重合するに当たり、重合温度を130℃～180℃とし、反応系にける圧力P(atm)と重合温度\*

$$P \geq 94 - 1.43T + 5.67 \times 10^{-3} T^2 \cdots (2)$$

【請求項2】 ポリマー末端の不安定部が0.5wt%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリアセタール重合体の製造方法。

【請求項3】 トリオキサン等の蒸発除去を2軸の押出機を用いて行うことを特徴とする請求項1または2項記載のポリアセタール重合体の製造方法。

【請求項4】 トリオキサン等の蒸発除去を少なくとも1個のタンク型蒸発機を用いて行うことを特徴とする請求項1または2記載のポリアセタール重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエンジニアリング樹脂として重要なポリアセタール樹脂の製造法の改良に関する。さらに詳しくは、本発明はトリオキサンと環状ホルマールとの共重合において、均一なる反応系で安定なポリアセタール樹脂を得る改善された製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで、トリオキサンと環状エーテルおよび環状ホルマールの共重合により、安定な共重合体を得ようとする試みはなされている。その例として、これまでの方式では、トリオキサンの重合により、固体状のポリオキシメチレン共重合体が生じ、ついで、そのポリマーを粉砕する方式が採用されていた。例えば、本出願人よりなる特公平2-35772号公報では、ポリオキシメチレン共重合体を微粉砕し、ついで、塩基の水溶液中で触媒を失活する方法を提案している。同じく、本出願人よりなる特公平6-89090号公報では、連続した重合とそれに続くポリマーの微粉砕、およびそれに連続して続く塩基との接触、およびポリマーの乾燥をすべて連続して行い、それらはいずれも不活性ガス雰囲気中で行うことを提案している。特に、本出願人よりなる\*

$$P \geq 94 - 1.43T + 5.67 \times 10^{-3} T^2 \cdots (2)$$

また、

② ポリマー末端の不安定部が0.5wt%以下である点にも特徴を有する。また、

③ トリオキサン等の蒸発除去を2軸の押出機を用いて行う点にも特徴を有する。また、

④ トリオキサン等の蒸発除去を少なくとも1個のタンク型蒸発機を用いて行う点にも特徴を有する。

\*T(℃)に下記式(2)の関係を満たしながら、均一系で重合反応を進め、トリオキサンに対する重合率を30～90%に保ち、しかる後、塩基の存在下で反応物を均一に混合し、カチオン性触媒を失活させ、ついで均一なる溶解物より未反応トリオキサン等を蒸発除去することにより、ポリマー末端の不安定部が1wt%以下である重合体を得ることを特徴とするポリアセタール重合体の製造方法。

10※後者の方法は安定したポリオキシメチレン共重合体を得るのに、もっとも、好ましい方式として、注目された。しかしながら、固体状のポリマーの微粉砕など、装置的に煩雑である点が問題となった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の方法では、いったん得られた固体状のオキシメチレン共重合体を粉砕し、ついで塩基と接触し、重合触媒の失活を図っていた。従って、粉砕器等の煩雑な設備が必要となった。さらに、微粉砕して得られた重合体を乾燥する工程も必要であった。そこで、粉砕器、乾燥機等をなくして、より簡便な形態で重合触媒を失活せしめ、不安定部の少ない重合体を得ることが望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、以下の簡便で優れた安定性を有するオキシメチレン共重合体の製法を達成するに至った。即ち、本発明は；

① トリオキサンと環状ホルマールの共重合を下記一般式(I)



(ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数8以下のアルキル基とする。)で示されるホルマールの存在下でカチオン性触媒を用いて重合するに当たり、重合温度を130℃～180℃とし、反応系にける圧力P(atm)と重合温度T(℃)に下記式(2)の関係を満たしながら、均一系で重合反応を進め、トリオキサンに対する重合率を30～90%に保ち、しかる後、塩基の存在下で反応物を均一に混合し、カチオン性触媒を失活させ、ついで均一なる溶解物より未反応トリオキサン等を蒸発除去することにより、ポリマー末端の不安定部が1wt%以下である重合体を得るポリアセタール重合体の製造方法を提供する。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。まず、式(2)のPは重合機にかけられる圧力である。即ち、重合は均一の加圧系で行われる。ここでの重合機での圧力Pが式(2)の値より小さいと、現実には、液状のポリマーを得ることができない。即ち、重合機内ではオキシメチレン共重合体とトリオキサンとが均一系を形成していることが必要である。この圧力を保持する方法としては、



重合機出口部に調圧弁等を設置する方法等が挙げられるが、特に限定されない。トリオキサンと環状ホルマールの共重合を行うための重合機としては、加熱可能なジャケットと調圧弁とを有するものであれば特に制限されないが、好ましくはチューブリアクターが使用される。

【0006】更に、本発明においては、その重合触媒を含むオキシメチレン共重合体とトリオキサンとの均一系に塩基を溶融状態で均一に混合し、触媒と接触させ、触媒を失活させることにより、ポリマー末端の不安定部が 1 wt % 以下の重合体を得ることが初めて可能となる。本発明において、用いるトリオキサンは高度に精製されている必要がある。水、メタノール、ギ酸等のポリマー末端に OH 基を誘導する不純物の含有量はトータルで 30 ppm 以下、好ましくは 10 ppm 以下、さらに好ましくは 3 ppm 以下である。この好ましいトリオキサン精製方法は本出願人よりなる WO 98/13362 号公報に示されている。

【0007】また、分子量調節剤（末端封鎖剤）として使用する式 (I) の  $R_1OCH_2OR_2$  で示されるホルマール（ただし、ここで  $R_1$ 、 $R_2$  は炭素数 8 以下のアルキル基とする。）は通常はメチラール、ブチラールが好ましい。特に、メチラールが好ましい。分子量調節剤の添加量は、通常はトリオキサン 1 モルに対して、 $0.1 \times 10^{-3}$  モル～ $6 \times 10^{-3}$  モルの範囲で用いられる。

【0008】本発明において、トリオキサンと環状ホルマールの共重合は、高温、高压で共重合を行うので無溶媒で行うことができる。また、ポリマーは液状で得られるので、固体ポリマーで得られる従来法のように微粉碎する必要がない。本発明の重合温度は通常は 130～180℃ で使用されるが、130～150℃ が好ましい。特に好ましいのは、130～140℃ である。

【0009】また、共重合体のモノマーとしての環状ホルマールとしては、エチレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリオキセパンなどが挙げられる。中でも 1,3-ジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマール等が好ましいモノマーである。通常、これらのモノマーはトリオキサン 1 モルに対して  $1 \times 10^{-3}$  モルから  $4 \times 10^{-1}$  モルの範囲で使用される。

【0010】また、カチオン性の触媒として、3 フッ化硼素ジブチルエーテルなどのルイス酸触媒、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘテロポリ酸などのプロトン酸が使用できる。カチオン性の触媒を失活させるための塩基として、特に制限されないが、例えば無機塩基、有機塩基が、具体的にはトリエチルアミンなどの第 3 級アミン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物、第 4 級アンモニウム塩、第 4 級ホスホニウム塩、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物が使用されうる。塩基の使用量は特に制限されな

いが、触媒量の 2～200 倍、好ましくは 10～100 倍である。また、失活と同時に重合体の末端部の不安定部が加熱分解により除去され得る。

【0011】また、本発明において、触媒が失活化された反応混合物より、トリオキサンが均一の溶融状態から、加熱されて蒸発させられる。蒸発させる方式として、2 軸の押出機やタンク型蒸発器が使用される。好ましくは 2 軸の押出機が使用される。押出機のベント部又はタンク型蒸発機のベント部より、トリオキサン等が蒸発させられる。この際に、安定剤などが適宜重合体に添加される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下実施例で本発明の主旨を説明するが、これはこの発明の範囲を限定するものではない。

（実施例 1）1,3-ジオキソランを 5 モル % を溶解したトリオキサン溶融物を、外側のジャケットが 135℃ に加熱されたチューブリアクター（内容積 500 mL）に毎時 5 kg で連続的に供給した。チューブリアクター内はスタティックミキサーで内容物が均一に混合されるようになっている。このチューブリアクターに 3 フッ化硼素ジブチルエーテル（トリオキサンに対して  $2 \times 10^{-5}$  モル）供給した。また、メチラールをトリオキサン 1 モルに対して  $2 \times 10^{-3}$  モル反応器に連続的に供給した。反応器の圧力 P は式 (I) の計算式にしたがえば、 $P \geq 4.3$  と算出されるので、反応器の圧力を 8 atm となるように調圧弁を取りつけ、反応器の内圧を保ちながら反応した。ついで、反応器の出口を直径 1 cm、長さ 10 cm のチューブ（外側は 135℃ にジャケット加熱されている。）につなぎ、続いて、外側のジャケットが 135℃ に加熱されたチューブリアクター（内容積 1 L）に反応物は連続的に供給された。なお、チューブリアクター内はスタティックミキサーで内容物が均一に混合されるようになっている。このリアクターの入口から 10℃ に冷却した 10 wt % のトリエチルアミン水溶液を毎時 50 g 連続的に供給した。リアクターの出口に直径 1 cm、長さ 10 cm のチューブ（外側は 135℃ にジャケット加熱されている。）につないだ。

【0013】この出口より、220℃ に加熱調節された 2 軸の押出機にこの反応混合物が供給された。押出機ベント部より、未反応のトリオキサン及びトリエチルアミン、水が減圧下で蒸発除去された。押出物はストランド式カッターでペレットとされた。ペレットは窒素中で加熱乾燥した。毎時 3.5 kg の重合体を得られた。この重合体を 230℃ の真空下で 60 分加熱した。加熱後のポリマー残量は加熱前の 99.8 wt % であった。得られた重合体の 190℃ でのメルトインデックス値は 30 g/10 分であった。

【0014】（実施例 2）実施例 1 の第 1 の重合機のリアクターのジャケット温度を 140℃ とし、反応圧力を

12 atmとし、同じく第2のリアクターのジャケットの温度を140℃とした他は実施例1と同様の操作を行った。毎時3.2 kgの重合体を得られた。また、重合体の230℃、真空下60分での残量は99.7 wt %であった。また、メルトインデックス値は35であった。

【0015】(実施例3) 実施例1の第1の重合機のリアクターのジャケット温度を150℃とし、反応圧力を20 atmとし、同じく第2のリアクターのジャケットの温度を150℃とした他は実施例1と同様の操作を行

なった。毎時3.0 kgの重合体を得られた。また、重合体の230℃、真空下60分での残量は99.7 wt %であった。また、メルトインデックス値は40であ

10 \*器を用いた他は実施例1と同様の操作を行なった。240℃に加熱調節され、一定のタンクレベルに制御された第1タンク型蒸発器にリアクターで得られた溶融物をフラッシュさせた。続いて、ギヤポンプで220℃に加熱調節され、一定のタンクレベルに制御された第2タンク型蒸発器に送り、溶融物を50 mmHgでフラッシュさせた。第2の蒸発器においては、溶融物の循環を行ない、タンクレベルが一定となるように、溶融物をギヤポンプで抜き出し、ストランド式カッターでベレットとした。毎時3.2 kgの重合体を得られた。また、重合体の230℃、真空下60分での残量は99.6 wt %であった。また、メルトインデックス値は38であった。

【0017】

【発明の効果】本発明は熱安定性の高い新しいポリアセタール樹脂の製造方法を提供する。この方式はポリアセタール樹脂の製造法として有用である。

---

フロントページの続き

・Fターム(参考) 4J032 AA04 AA05 AA33 AA34 AB04  
AB31 AC13 AC16 AC19 AC31  
AC32 AC33 AD41 AD44 AD46  
AD51 AE02 AE14 AE16